

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS





IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PROCESS FOR THE PREPARATION OF REGENERABLE NOBLE METAL CATALYSTS AND USE OF CATALYSTS THUS PREPARED IN THE CONVERSION OF HYDRO CARBONS

Patent number: FR2091114
Publication date: 1972-01-14
Inventor:
Applicant: SHELL INT RESEARCH
Classification:
- international: B01J11/00; C10G35/00
- european: B01J23/56, C07C5/41D2, C10G35/09
Application number: FR19710015852 19710503
Priority number(s): GB19700021261 19700504

Also published as:

 NL7105986 (A)
 GB1356383 (A)
 DE2121765 (A1)
 BE766255 (A)

Abstract not available for FR2091114

Abstract of correspondent: **GB1356383**

1356383 Hydrocarbon conversion SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAAT- SCHAPPIJ NV 3 May 1971 [4 May 1970] 21261/70 Heading C5E [Also in Division B1] Hydrocarbon conversion reactions, for ex- ample cracking, hydrocracking, hydrogenation, dehydrogenation, isomerization, hydroisomeri- zation, alkylation, dealkylation, cyclization, de- hydrocyclization and reforming, are effected by contacting hydrocarbon feed with catalyst which comprises carrier material, at least one Group VIII noble metal and at least one "additional" metal (defined as a metal having a Pauling type electronegativity value, as given in the table on page 78 of "Inorganic Chemistry" (1967) by R. T. Sanderson, which is greater than 1A6 but less-than 2A0) and which has been pre- pared by a process wherein at least one decom- posable compound of at least one Group VIII noble metal and at least one decomposable compound of at least one "additional" metal are applied to a carrier which has been prepared by calcining at a temperature above 300 C., pre- ferably between 400 and 550 C., a composite of porous carrier material (or precursor thereof) and at least one decomposable compound of at least one "additional metal", at least one "additional" metal being common to the compound(s) com- posited with the carrier material and to the compound(s) applied to the carrier unless a compound of tin is the compound (or one of the compounds) composited with the carrier ma- terial. The carrier may be prepared by a tech- nique involving either impregnation or co- precipitation, followed by calcining which pre- ferably is effected in a gas comprising oxygen, for example air. The Group VIII noble metal compound(s), which must be applied to the carrier either prior to or at the same time as application of the "additional" metal com- pound(s) to the carrier, and the "additional" metal compound(s) may be applied to the carrier by techniques involving one or more of impreg- nation, ion-exchange and precipitation, for example by impregnation either in a single step or in two steps with intermediate calcining, followed by calcining and heating in a gas comprising hydrogen; the or each calcining, which preferably is effected in a gas comprising oxygen, for example air, and the heating in a gas comprising hydrogen, which gas may be hydro- gen per se, are effected at a temperature preferably above 300 C. but not exceeding 550 C. The porous carrier material, which may be amorphous or crystalline, preferably has a surface area greater than 50 m.<SP>2</SP>/g. and an average pore diameter of at least 70 ngstr ms; specified carrier materials are silica, alumina, zirconia, thoria, magnesia, boria, silica-alumina, silica-zirconia, mordenite, faujasite, zeolite omega and mixtures of alumina and mordenite. Specified Group VIII noble metals are ruthe- nium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum; specified "additional" metals are copper, silver, cadmium, mercury, indium, thellium, germanium, tin, lead, bismuth, molybdenum, tungsten, technetium, rhenium, iron, cobalt and nickel. The catalyst, which may be acidic or non-acidic, may contain from 0A2 to 10 weight per cent of "additional" metal derived from the compound(s) composited with the carrier material, from 0A01 to 5 weight per cent of "additional" metal derived from the compound(s) applied to the carrier and from 0A01 to 3 weight per cent of Group VIII noble metal, the atomic ratio of "additional" metal derived from the compound(s) applied to the carrier to Group VIII noble metal preferably being be- tween 0A1 to 1 and 2 to 1; an acidic catalyst may contain from 0A1 to 3 weight per cent of halogen, for example fluorine or chlorine, which may be derived by use of a halogen-containing Group VIII noble metal compound, for example chloroplatinic acid,

in the preparation of the catalyst. Catalyst deactivated by use in hydro- carbon conversion may be regenerated by heat- ing initially in a gas comprising oxygen at a temperature not exceeding 550 C. and there- after in a gas comprising hydrogen at a tempera- ture between 300 and 550 C. The specification gives details relating to preferred reaction con- ditions for dehydrocyclization, for example of light hydrocarbon oil to improve the octane rating thereof and of hydrocarbon oil comprising C 6 -C 10 paraffinic hydrocarbons to enhance the aromatic content thereof, and for reforming, for example of light hydrocarbon oil, such as a naphtha fraction boiling below 290 C. and preferably in the 65-230 C. range, to improve the octane rating thereof. As exemplified, de- hydrocyclization of n-hexane to benzene is effected in the presence of a fixed bed of (a) Pt-Sn-Al 2 O 3 catalyst prepared by a procedure wherein non-acidic alumina is impregnated with an aqueous solution containing tin tartrate, dried at 120 C., calcined in air at 500 C., im- pregnated with an aqueous solution containing (NH 3) 4 Pt(OH) 2 and tin tartrate, dried at 120 C, calcined in air initially at 80 C. and subse- quently at 500 C., and heated in hydrogen at 400 C. and (b) such catalyst after deactivation and subsequent regeneration thereof by heating initially in nitrogen containing 0A5 volume per cent oxygen at 350-380 C., then in air at 400 C. and finally in hydrogen at 400 C. Reference is made to the use in dehydrocyclization of catalyst comprising non-acidic alumina, platinum and tin wherein the tin constitutes 20-70 atom per cent of the platinum and tin applied to the carrier, to the use in reforming of catalyst comprising acidic alumina, platinum and rhenium and also to the unspecified use of catalyst comprising platinum, rhenium and tin wherein the tin is derived from compositing with the carrier material and the rhenium is derived by application to the carrier.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 3 mai 1971, à 16 h 23 mn.
Date de la décision de délivrance..... 20 décembre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 2 du 14-1-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. B 01 j 11/00/C 10 g 35/00.

⑦① Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., résidant
aux Pays-Bas.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet & Martin.

⑤④ Procédé pour la préparation de catalyseurs régénérables à base de métaux nobles.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 4 mai
1970, n. 21.261/1970 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de catalyseurs supportés régénérables comprenant un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires ayant une électronégativité comprise entre 1,6 et 2,0 sur un support poreux. Pour abréger, les métaux ayant une électronégativité (du type de Pauling) comprise entre 1,6 et 2,0 seront appelés ci-après "métaux supplémentaires".

Des catalyseurs supportés comprenant un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires sur un support poreux sont très utilisables pour divers procédés de transformation d'hydrocarbures comme l'isomérisation, l'hydro-isomérisation, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'alcoylation, la désalcoylation, la cyclisation, la déshydrocyclisation, le craquage, l'hydrocraquage et le reformage. Ces catalyseurs présentent un meilleur comportement que des catalyseurs supportés comprenant un métal noble du groupe VIII et pas de métal supplémentaire.

Jusqu'à présent, on a effectué la préparation de ces catalyseurs en déposant, simultanément ou séparément, un métal noble du groupe VIII et un métal supplémentaire sur un support poreux. Quand les métaux étaient déposés séparément, il était essentiel que le métal noble du groupe VIII soit déposé le premier, car autrement on obtenait des catalyseurs qui ne présentaient pas un meilleur comportement que des catalyseurs supportés comprenant un métal noble du groupe VIII et pas de métal supplémentaire.

Durant le cours de l'opération de transformation d'hydrocarbures dans laquelle on utilise ces catalyseurs, l'activité du catalyseur diminue progressivement en raison, notamment, de l'accumulation de dépôts carbonés sur le catalyseur. Finalement, il devient nécessaire de régénérer le catalyseur. Il est apparu que si la technique usuelle de régénération des catalyseurs supportés à base de métaux nobles du groupe VIII, technique selon laquelle on chauffe le catalyseur dans un gaz contenant de l'oxygène et on le chauffe ensuite dans un gaz contenant de l'hydrogène, est appliquée aux présents catalyseurs supportés comprenant un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires, ces derniers catalyseurs présen-

tent une plus basse activité initiale après la régénération que le catalyseur frais et l'activité initiale du catalyseur régénéré est d'autant plus basse qu'il a été régénéré un plus grand nombre de fois.

5 On a maintenant trouvé qu'on peut préparer des catalyseurs du présent type qui sont complètement régénérables si les métaux sont déposés sur un catalyseur prétraité qui a été obtenu en incorporant un ou plusieurs métaux supplémentaires dans un support poreux et en calcinant ensuite ce support.

10 L'invention concerne donc un procédé pour la préparation de catalyseurs supportés régénérables comprenant un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires sur un support poreux, procédé selon lequel un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux
15 supplémentaires sont déposés sur un catalyseur prétraité qui a été obtenu en incorporant un ou plusieurs de ces métaux supplémentaires dans un support poreux et en calcinant ensuite ce support.

20 Les métaux nobles du groupe VIII qui peuvent être présents dans les catalyseurs selon l'invention sont le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium et l'osmium, le platine étant préféré. Si on le désire, deux ou plus de ces métaux peuvent être présents dans les catalyseurs.

25 Le groupe des métaux supplémentaires comprend les éléments rhénium, tungstène, étain, bismuth, plomb, molybdène, cadmium, germanium, cuivre, fer, cobalt, nickel, argent, technétium, thallium, mercure et indium. Le concept d'électronégativité est bien connu et a été introduit dès 1932 par L. Pauling.

30 Les catalyseurs préparés selon l'invention peuvent comprendre plus d'un métal supplémentaire.

35 En premier lieu, le support prétraité sur lequel la combinaison catalytiquement active de métaux nobles du groupe VIII et de métaux supplémentaires est déposé peut contenir plus d'un métal supplémentaire. Ces derniers métaux supplémentaires qui ne font pas partie de la combinaison de métaux catalytiquement actifs, mais sont seulement présents dans le catalyseur pour assurer que le catalyseur soit complètement régénérable, seront appelés ci-après "Métaux supplémentaires catalytiquement inactifs".

En outre, plus d'un métal supplémentaire peut être déposé sur le support prétraité. Ces métaux supplémentaires qui, avec les métaux nobles du groupe VIII, font partie de la combinaison de métaux catalytiquement actifs, seront appelés ci-après "mé-
5 taux supplémentaires catalytiquement actifs".

Enfin, les métaux supplémentaires catalytiquement inactifs présents dans les catalyseurs préparés selon l'invention peuvent différer des métaux supplémentaires catalytiquement ac-

tifs présents dans ces catalyseurs.

10 Dans la préparation de catalyseurs selon l'invention, on préfère utiliser un ou plusieurs métaux supplémentaires choisis dans le groupe IV et/ou le groupe VII du tableau périodique des éléments, comme métaux supplémentaires catalytiquement actifs. Des métaux supplémentaires choisis dans le groupe IV du
15 tableau périodique des éléments sont très utilisables aussi comme métaux supplémentaires catalytiquement inactifs. On peut préparer d'excellents catalyseurs selon l'invention en déposant une combinaison de platine et d'étain ou une combinaison de platine et de rhénium sur un catalyseur prétraité contenant de l'étain.

20 L'incorporation de métaux supplémentaires catalytiquement inactifs dans le support peut être effectuée par exemple en imprégnant le support d'une solution comprenant un ou plusieurs composés décomposables des métaux supplémentaires. Un autre procédé approprié pour l'incorporation de métaux supplémentaires ca-
25 talytiquement inactifs dans le support est un procédé dans lequel un ou plusieurs métaux supplémentaires sont coprécipités avec la matière à partir de laquelle on prépare le support, par exemple sous la forme d'un hydrogel.

Après l'incorporation des métaux supplémentaires catalytiquement inactifs dans le support, il est essentiel que le
30 support soit calciné. La calcination est effectuée à une température au-dessus de 300°C et de préférence à une température comprise entre 400 et 550°C. La calcination est habituellement conduite dans un gaz contenant de l'oxygène comme l'air. Après
35 la calcination, le support prétraité est prêt pour le dépôt de la combinaison catalytiquement active d'au moins un métal noble du groupe VIII et d'au moins l'un des métaux supplémentaires sur lui.

Le dépôt de la combinaison de métaux catalytiquement actifs sur le support prétraité peut être effectué par l'une quelconque des techniques connues, comme par imprégnation, échange d'ions, précipitation, etc. Les métaux peuvent être déposés

5 sur le support prétraité soit séparément, soit simultanément. Si les métaux sont déposés séparément sur le support prétraité, il n'est pas nécessaire que ceci soit effectué par la même technique. L'un des métaux peut être déposé sur le support prétraité par une technique, par exemple par échange d'ions, et l'autre

10 métal déposé sur le support prétraité par une autre technique, par exemple par imprégnation. Si les métaux sont déposés séparément sur le support prétraité, il est essentiel que les métaux nobles du groupe VIII soient déposés d'abord, car autrement l'influence avantageuse du métal supplémentaire sur le comportement

15 du catalyseur ne se manifeste pas. Il est usuel de calciner la matière après chaque dépôt de métal sur le support prétraité. La calcination est habituellement effectuée dans un gaz contenant de l'oxygène comme l'air. De préférence, la température de calcination n'est pas plus élevée que 550°C, car il est apparu qu'au-

20 dessus de cette température, dans la plupart des cas, il se produit un frittage des métaux nobles du groupe VIII et, de plus, la partie formée du métal noble du groupe VIII fritté est présente sous une forme non redispersable. Pour certains types de catalyseurs préparés selon l'invention, par exemple ceux préparés

25 à l'aide de composés d'ammonium, il est très important que la calcination soit effectuée avec beaucoup de soin. La réaction principale se produisant durant la calcination de catalyseurs frais préparés à l'aide de composés d'ammonium est l'élimination d'ammoniac par transformation en azote. Comme cette réaction,

30 qui est catalysée par les métaux nobles du groupe VIII, est fortement exothermique, il existe un risque assez important que, si on ne prend pas de précautions spéciales, la température du catalyseur puisse monter localement au-dessus de 550°C. Comme mentionné ci-dessus, ceci peut conduire à des dommages irréparables

35 au catalyseur fini. Ce risque peut être évité si la calcination de ces matières est commencée à une température relativement basse et si la température de calcination est élevée progressivement ou d'une manière échelonnée au cours de la calcination.

Après la dernière calcination de la matière, elle est chauffée dans un gaz contenant de l'hydrogène et elle est alors prête pour utilisation comme catalyseur dans une opération de transformation d'hydrocarbures. Le chauffage de la matière dans un gaz
5 contenant de l'hydrogène est effectué à une température au-dessus de 300°C et de préférence à une température comprise entre 400 et 525°C. Comme gaz contenant de l'hydrogène, l'hydrogène lui-même convient très bien.

La préparation du catalyseur selon l'invention est effectuée de préférence comme suit. Tout d'abord, on prépare un
10 catalyseur prétraité soit en imprégnant un support poreux avec une solution aqueuse d'un ou plusieurs composés décomposables de métaux supplémentaires et en effectuant ensuite une calcination, soit en préparant un coprécipité d'un hydrogel de la ma-
15 tière de départ du support et d'un hydrogel d'un ou plusieurs métaux supplémentaires et en transformant ce coprécipité d'hydrogels en un xérogel par calcination. Ensuite, un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires sont déposés sur le support prétraité ainsi obtenu, soit
20 en imprégnant le support prétraité avec une solution aqueuse comprenant un ou plusieurs composés décomposables de métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs composés décomposables de métaux supplémentaires et en effectuant ensuite une calcination de la matière, soit en imprégnant le support prétraité d'abord avec
25 une solution aqueuse d'un ou plusieurs composés décomposables de métaux nobles du groupe VIII et en calcinant la matière, puis en imprégnant la matière d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs composés décomposables de métaux supplémentaires et en calcinant de nouveau la matière. Finalement, le support prétraité sur le-
30 quel les métaux nobles du groupe VIII et les métaux supplémentaires sont déposés est chauffé dans un gaz contenant de l'hydrogène.

La quantité de métaux nobles du groupe VIII présente dans les catalyseurs finis préparés selon l'invention est com-
35 prise de préférence entre 0,01 et 3 % en poids, en particulier entre 0,1 et 1 % en poids.

La quantité de métaux supplémentaires présente dans les catalyseurs finis selon l'invention peut être divisée en deux

parties, à savoir la quantité de métaux supplémentaires catalytiquement inactifs et la quantité de métaux supplémentaires catalytiquement actifs.

La quantité requise de métaux supplémentaires catalytiquement inactifs dépend beaucoup du mode d'incorporation de ces métaux dans le support. Si par exemple on utilise la technique d'imprégnation, des quantités assez petites de métaux supplémentaires sont suffisantes pour assurer que le catalyseur fini soit complètement régénérable. Toutefois, si les métaux supplémentaires sont incorporés par la technique de coprécipitation, des quantités beaucoup plus grandes de métaux supplémentaires sont nécessaires pour assurer que le catalyseur fini soit complètement régénérable. La quantité de métaux supplémentaires catalytiquement inactifs qui doit être présente dans les catalyseurs préparés selon l'invention dépend aussi de la nature de la matière de support dans laquelle les métaux supplémentaires sont incorporés et de la nature des métaux supplémentaires catalytiquement inactifs utilisés à cet effet. En général, la quantité de métaux supplémentaires catalytiquement inactifs nécessaire pour assurer que le catalyseur fini soit complètement régénérable varie entre 0,2 et 10 % en poids. Pour une matière de support donnée, un métal supplémentaire catalytiquement inactif donné et une technique d'incorporation donnée, la quantité particulière de métal supplémentaire catalytiquement inactif nécessaire pour assurer que le catalyseur fini soit complètement régénérable peut être déterminée expérimentalement.

La quantité de métaux supplémentaires catalytiquement actifs qui doit être présente dans les catalyseurs finis préparés selon l'invention dépend, entre autres facteurs, de la nature et de la quantité des métaux nobles du groupe VIII faisant partie de la combinaison de métaux catalytiquement actifs et de la nature des métaux supplémentaires catalytiquement actifs utilisés. La quantité de métaux supplémentaires catalytiquement actifs présente dans les catalyseurs finis selon l'invention est comprise de préférence entre 0,01 et 5 % en poids, en particulier entre 0,05 et 2 % en poids. On préfère spécialement que le rapport atomique des métaux supplémentaires catalytiquement actifs aux métaux nobles du groupe VIII soit compris entre 0,1 et

2, en particulier que ce rapport atomique ne soit pas supérieur à 1.

Le support poreux pour les métaux nobles du groupe VIII et les métaux supplémentaires peut être amorphe ou cristallin.

- 5 Des exemples de supports poreux appropriés sont la silice, l'alumine, la zircone, la thoria, la magnésie et l'oxyde de bore, ainsi que leurs mélanges, comme des mélanges silice-alumine et silice-zircone. D'autres supports appropriés sont des zéolites, comme la mordenite, la faujasite et la zéolite oméga. Comme support
- 10 port pour les métaux nobles du groupe VIII et les métaux supplémentaires, on préfère l'alumine. Le support a de préférence une surface spécifique supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{g}$, et en particulier supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Des supports ayant une surface spécifique comprise entre 100 et $700 \text{ m}^2/\text{g}$ environ sont très appropriés. Le
- 15 support a de préférence un diamètre moyen de pores d'au moins 70 Å et en particulier de plus de 150 Å.

- Les catalyseurs supportés comprenant au moins un métal noble du groupe VIII et au moins un métal supplémentaire peuvent être acides ou non. Pour certaines opérations de transformation
- 20 d'hydrocarbures, comme le reformage, on préfère des catalyseurs acides. D'autres opérations de transformation d'hydrocarbures, comme la déshydrocyclisation, sont de préférence conduites en présence de catalyseurs non acides. Le procédé selon l'invention est utilisable pour la préparation de catalyseurs acides régénérables aussi bien que pour la préparation de catalyseurs non
- 25 acides régénérables.

- La préparation de catalyseurs acides selon l'invention peut être effectuée en déposant les métaux sur un support acide, par exemple de l'alumine acide. Ces catalyseurs peuvent être
- 30 activés par l'addition d'halogénures, comme des fluorures ou des chlorures. La teneur en halogénures de ces catalyseurs est comprise de préférence entre 0,1 et 3 % en poids, et en particulier entre 0,2 et 2 % en poids, par rapport à la composition catalytique totale. Les halogénures peuvent être incorporés dans
- 35 le catalyseur à un stade approprié quelconque de la préparation du catalyseur, par exemple avant ou après l'incorporation des métaux nobles du groupe VIII et des métaux supplémentaires. Un peu d'halogénure est souvent incorporé dans le support quand ce

dernier est imprégné d'un métal noble du groupe VIII. Par exemple, l'imprégnation avec de l'acide chloroplatinique a normalement pour résultat l'addition de chlorure au support.

- La préparation de catalyseurs non acides selon l'invention peut être effectuée en déposant les métaux sur un support non acide, en utilisant des composés de métaux qui ne laissent pas un groupe acide ou un résidu acide dans le support quand le catalyseur est chauffé dans un gaz contenant de l'oxygène. Par exemple, l'utilisation de fluorures et de chlorures est indésirable dans la préparation de ces catalyseurs non acides. De préférence, les métaux sont déposés sur le support non acide sous la forme d'hydroxydes, de carbonates, de nitrates ou de sels ou complexes d'acides organiques. Pour assurer que le support pour ces catalyseurs non acides soit complètement exempt d'acide, il peut être traité à la vapeur d'eau à température élevée et/ou neutralisé avec un carbonate ou hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux avant le dépôt des métaux nobles du groupe VIII et des métaux supplémentaires.

- Les catalyseurs préparés selon l'invention peuvent facilement être régénérés par une technique comprenant le chauffage du catalyseur dans un gaz contenant de l'oxygène, et ensuite le chauffage dans un gaz contenant de l'hydrogène. La réaction principale qui se produit durant le chauffage du catalyseur usé dans un gaz contenant de l'oxygène est l'élimination du carbone par combustion. Comme cette réaction est fortement exothermique, il existe un risque assez important que, si on ne prend pas de précautions spéciales, la température des catalyseurs puisse s'élever localement au-dessus de 550°C. Comme déjà mentionné ci-dessus, ceci peut conduire à des dommages irréparables au catalyseur. On peut éviter ce risque si le chauffage du catalyseur dans un gaz contenant de l'oxygène est réglé par élévation continue ou échelonnée de la température de chauffage, tandis qu'on reste bien maître de la température du catalyseur, par exemple en réglant la quantité d'oxygène présente dans le gaz contenant de l'oxygène qu'on fait arriver au catalyseur.

Le chauffage du catalyseur usé dans un gaz contenant de l'hydrogène est de préférence effectué à une température comprise entre 300 et 550°C, en particulier à une température com-

prise entre 400 et 525°C. Comme gaz contenant de l'hydrogène, l'hydrogène lui-même convient très bien.

- Les catalyseurs supportés comprenant au moins un métal noble du groupe VIII et au moins un métal supplémentaire sont
- 5 spécialement importants pour la transformation catalytique d'hydrocarbures par reformage ou déshydrocyclisation. Pour le reformage, on préfère un catalyseur comprenant du platine et du rhénium sur de l'alumine acide. Pour la déshydrocyclisation, on
-
- 10 préfère un catalyseur comprenant du platine et de l'étain sur
de l'alumine non acide, spécialement un catalyseur dans lequel le pourcentage atomique d'étain dans la combinaison de métaux catalytiquement actifs avec le platine est compris entre 20 et 70 %.

- Le reformage catalytique est un procédé bien connu dans
- 15 l'industrie du pétrole et qui est utilisé pour élever l'indice d'octane d'huiles légères d'hydrocarbures. La charge est habituellement une fraction de naphta distillant au-dessous de 290°C et de préférence entre 65 et 230°C. Comme le reformage catalytique, la déshydrocyclisation peut être utilisée pour élever
- 20 l'indice d'octane d'huiles légères d'hydrocarbures. Toutefois, la déshydrocyclisation est spécialement importante pour la préparation d'hydrocarbures aromatiques à partir d'hydrocarbures paraffiniques. La charge est de préférence une huile d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures paraffiniques ayant de 6 à
- 25 10 atomes de carbone dans la molécule. Les opérations de reformage aussi bien que de déshydrocyclisation peuvent être conduites à des températures comprises entre 400 et 600°C et à des vitesses spatiales comprises entre 0,5 et 10. Ces opérations sont de préférence conduites à une température comprise entre 450 et 550°C
- 30 et à une vitesse spatiale comprise entre 1 et 5. Les opérations de reformage peuvent être conduites sous des pressions comprises entre 10 et 50 kg/cm² et de préférence sous des pressions comprises entre 18 et 30 kg/cm². Le rapport molaire hydrogène/charge est compris de préférence entre 5 et 15. Les opérations de dés-
- 35 hydrocyclisation peuvent être conduites sous des pressions comprises entre 1 et 10 kg/cm² et de préférence sous des pressions comprises entre 2 et 5 kg/cm². Le rapport molaire hydrogène/charge est compris de préférence entre 0,5 et 5.

L'invention va être illustrée par l'exemple non limitatif suivant.

Exemple

Préparation de catalyseur

- 5 On prépare deux catalyseurs (A et B) comme suit, à partir d'une alumine non acide.

Un échantillon de l'alumine non acide est imprégné d'une solution aqueuse comprenant du platine sous la forme de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ et de l'étain sous la forme de tartrate d'étain,

- 10 séché à 120°C et calciné dans l'air d'abord à 280°C et ensuite à 500°C. Après séchage et calcination, le produit a la composition suivante : 100 parties en poids de Al_2O_3 /1,0 partie en poids de Pt/0,6 partie en poids de Sn. A partir de ce produit, on prépare un catalyseur A en le chauffant à 400°C dans de l'hydrogène.

- 15 Un autre échantillon de l'alumine non acide est imprégné d'une solution aqueuse comprenant du tartrate d'étain, séché à 120°C et calciné dans l'air à 500°C. Après séchage et calcination, le produit a la composition suivante : 100 parties en
- 20 poids de Al_2O_3 /0,6 partie en poids de Sn. Ce produit est ensuite imprégné d'une solution aqueuse comprenant du platine sous la forme de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ et de l'étain sous la forme de tartrate d'étain, séché à 120°C et calciné dans l'air, d'abord à 280°C et ensuite à 500°C. Après séchage et calcination, le produit a
- 25 la composition suivante : 100 parties en poids de Al_2O_3 /1,0 partie en poids de Pt/1,2 partie en poids de Sn. A partir de ce produit, on prépare un catalyseur B en le chauffant à 400°C dans l'hydrogène.

Expériences de déshydrocyclisation

- 30 Les catalyseurs A et B mentionnés ci-dessus sont essayés en ce qui concerne leur activité dans la déshydrocyclisation de n-hexane en benzène. On conduit ces expériences dans des unités à circulation de bas en haut en utilisant un lit fixe du catalyseur. On déshydrocyclise le n-hexane en présence d'hydrogène en utilisant une vitesse spatiale horaire en poids de
- 35 1 gramme d'hexane par gramme et par heure et avec un rapport molaire hydrogène/n-hexane de 2. La température utilisée est de 520°C et la pression totale est de 3 kg/cm². Les résultats obtenus

nus avec les catalyseurs A et B sont donnés dans le Tableau I/

TABLEAU I

Composition de l'effluent, % en poids		Catalyseur A	Catalyseur B
5	C ₁ - C ₄	6,5	5,7
	Isopentane	0,0	0,0
	n-pentane	1,1	1,0
	2-méthylpentane	1,5	1,2
	3-méthylpentane	0,8	0,6
10	n-hexane	68,7	70,4
	méthylcyclopentane	1,5	1,2
	benzène	19,9	19,9

- 15 Les résultats du tableau montrent que le catalyseur A (préparé de manière classique) et le catalyseur B (préparé selon l'invention) ont le même comportement. Apparemment, le prétraitement du support n'a pas d'influence sur le comportement du catalyseur frais.

Expériences de régénération

- 20 On évalue comme suit la susceptibilité de régénération des catalyseurs A et B. On soumet les catalyseurs à une série d'expériences répétées de déshydrocyclisation pendant 200 heures dans les mêmes conditions que mentionnées ci-dessus dans le présent exemple. Après chaque expérience de déshydrocyclisation, le
- 25 catalyseur usé est soumis à une régénération comprenant un chauffage du catalyseur à 350-380°C dans un mélange d'oxygène et d'azote contenant 0,5 % en volume d'oxygène, avec ensuite chauffage dans l'air à 400°C et finalement chauffage dans l'hydrogène à 400°C.
- 30 Après 25 régénérations, l'activité initiale du catalyseur A est réduite à environ 45 % de celle des catalyseurs frais. Après 50 régénérations, l'activité initiale du catalyseur A est réduite à environ 30 % de celle des catalyseurs frais. Les activités initiales du catalyseur B après 25 et 50 régénérations
- 35 restent au même niveau élevé que celle du catalyseur frais.

Ces résultats montrent la susceptibilité supérieure de régénération des catalyseurs préparés selon l'invention.

- REVENDICATIONS -

- 1 - Un procédé pour la préparation de catalyseurs supports régénérables comprenant un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires ayant une électro-négativité comprise entre 1,6 et 2,0 sur un support poreux, procédé selon lequel un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs de ces métaux supplémentaires sont déposés sur un support prétraité qui a été obtenu en incorporant un ou plusieurs de ces métaux supplémentaires dans un support poreux et en calcinant ensuite ce support.
- 2 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise du platine comme métal noble du groupe VIII.
- 3 - Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'un ou plusieurs métaux supplémentaires choisis dans le groupe IV et/ou le groupe VII sont utilisés comme métaux supplémentaires catalytiquement actifs comme défini ci-dessus.
- 4 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'un ou plusieurs métaux supplémentaires choisis dans le groupe IV sont utilisés comme métaux supplémentaires catalytiquement inactifs comme défini ci-dessus.
- 5 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'une combinaison de platine et d'étain ou une combinaison de platine et de rhénium est déposée sur un support prétraité contenant de l'étain.
- 6 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le support prétraité a été obtenu en imprégnant un support poreux d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs ----- sels décomposables de métaux supplémentaires et en effectuant ensuite une calcination ou en préparant un coprécipité d'un hydrogel de la matière de départ du support et d'un hydrogel d'un ou plusieurs métaux supplémentaires et en transformant ce coprécipité d'hydrogels en un xérogel par calcination.
- 7 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs métaux supplémentaires sont déposés sur un support prétraité soit en imprégnant le support prétraité d'une solution aqueuse comprenant un ou plusieurs composés décomposables de métaux nobles du groupe VIII et un ou plusieurs

composés décomposables de métaux supplémentaires et en effectuant ensuite une calcination de la matière ou en imprégnant le support prétraité d'abord d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs composés décomposables de métaux nobles du groupe, en calcinant la matière et en l'imprégnant ensuite d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs métaux supplémentaires et en calcinant de nouveau la matière; après la dernière calcination, la matière est chauffée dans un gaz contenant de l'hydrogène.

8 - Un procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la calcination est effectuée dans un gaz contenant de l'oxygène à une température au-dessus de 300°C et en particulier à une température comprise entre 400 et 550°C.

9 - Un procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le chauffage dans un gaz contenant de l'hydrogène est effectué à une température au-dessus de 300°C et en particulier à une température comprise entre 400 et 525°C.

10 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on prépare des catalyseurs comprenant de 0,01 à 3 % en poids et en particulier de 0,1 à 1 % en poids de métaux nobles du groupe VIII.

11 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on prépare des catalyseurs comprenant de 0,2 à 10 % en poids de métaux supplémentaires catalytiquement inactifs.

12 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on prépare des catalyseurs comprenant de 0,01 à 5 % en poids et en particulier de 0,05 à 2 % en poids de métaux supplémentaires catalytiquement actifs.

13 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on prépare des catalyseurs dans lesquels le rapport atomique des métaux supplémentaires catalytiquement actifs aux métaux nobles du groupe VIII est compris entre 0,1 et 2 et en particulier dans lesquels le rapport atomique n'est pas supérieur à 1.

14 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on utilise de l'alumine comme support poreux.

15 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le support a une surface spécifique supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et en particulier supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 16 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le support a un diamètre moyen de pores d'au moins 70 Å et en particulier de plus de 150 Å.

17 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on prépare des catalyseurs acides ayant une teneur en halogénures comprise entre 0,1 et 3 % en poids et en
10 particulier entre 0,2 et 2 % en poids.

18 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on prépare des catalyseurs non acides par une technique dans laquelle les métaux sont déposés sur un support non acide, en utilisant des composés de métaux qui ne
15 sent pas un groupe acide ou un résidu acide dans le support quand le catalyseur est chauffé dans un gaz contenant de l'oxygène.

19 - Un procédé selon l'une des revendications 1 à 18 et tel que décrit dans l'exemple pour ce qui concerne la prépa-
20 ration du catalyseur B.

20 - Les catalyseurs préparés par un procédé selon l'une des revendications 1 à 19.

21 - Un procédé pour la transformation catalytique d'hydrocarbures, en particulier de reformage et de déshydrocyclisation,
25 dans lequel on utilise un catalyseur selon la revendication 20.